

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-101624

(43)Date of publication of application : 13.04.1990

(51)Int.Cl.

G11B 5/702

G11B 5/706

(21)Application number : 63-254302

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 07.10.1988

(72)Inventor : MATSUDA ATSUKO  
KENPOU TSUTOMU

## (54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the magnetic recording medium having good SN, high output and excellent repetitive traveling durability under a high temp. and high humidity by incorporating polyurethane in which the negative functional group forms an intramolecular salt into the binder of magnetic powder on a nonmagnetic material and attaining Young's modulus of  $\geq 600\text{kg/mm}^2$ .

CONSTITUTION: Sulfo, phospho or carboxybetaine is selected as the intramolecular salt created by the negative functional group contained in the polyurethane and the various polyurethanes are formed by bringing high mol. wt. polyol and multifunctional arom. and aliphatic isocyanates into reaction. The intramolecular amphoteric bases (betaine group, etc.) which have the functional group in the polymerized monomer are easier to control. The example of the monomer containing the betaine group which can be used is shown. The average mol. wt. of the polyurethane resin is selected to  $2 \times 10^4$  to  $1 \times 10^5$  and the amt. of the betaine group, etc., to be introduced is selected to 0.1 to 0.5mmol/g. The Young's modulus is so controlled as to attain  $\geq 600\text{kg/mm}^2$ . The magnetic recording medium having good performance is obtained if a magnetic powder layer is provided on a nonmagnetic base by using this binder.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-101624

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 11 B 5/702  
5/706

識別記号

庁内整理番号

7350-5D  
7350-5D

⑭ 公開 平成2年(1990)4月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体

⑯ 特 願 昭63-254302

⑰ 出 願 昭63(1988)10月7日

⑱ 発 明 者 松 田 敦 子 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑲ 発 明 者 見 寛 勉 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑳ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 細 書

1. 発明の名称

磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

非磁性支持体上に磁性粉と結合剤とを含有する磁性層を設けた磁気記録媒体において、その結合剤に陰性官能基が分子内塩を形成しているポリウレタンを含有し、かつ、該磁性層のヤング率が600k $\text{g}/\text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は磁気的記録及び再生の用に供する記録媒体に関する。

(発明の背景)

磁性記録体、特にビデオテープは短波長記録の高再生出力が必要であり、スペーシングロスを少なくするための優れた表面の平滑性及び電磁変換特性の向上のための磁性体の優れた分散性、高い充填度が要求され、またより長時間、多数回の使用に対する耐久性、耐用性を満足する物性が要求さ

れる。

磁気記録媒体の記録密度は、磁性体粒子サイズが小さい程高まるが、粒子サイズを小さくしていくと分散性の悪化を招き、短波長記録に必要な磁性層の表面平滑性の低下、出力低下、更に耐摩耗性が悪くなり、VTRスチルモードでのヘッド目詰り、ヘッドによる磁性層表面の摩耗等不都合を生ずる。

これらの不都合に対処して電磁変換特性向上の方策の一つとしてカレンダをかけて磁気テープ表面の平滑化が行われるが、平滑性が増すに従って摩擦係数が大きくなり、ヤング率の小さい脆い磁性層では繰返し走行に対する耐用性に乏しく、又高温高湿下ではエッジグノーシ、層剥離等の故障を起し、電磁変換特性と耐用性を二つながら満足させることは困難であった。

一方磁性粉の結合剤中での分散性を向上させる方法として、磁性塗料の製造の際に長時間混練分散を行なう方法などが利用されていたが、こうした長時間の混練分散によると磁性粉末の磁性特性

が低下するので、最近は、磁性層の結合剤が磁性粉末と良好な親和性を有するように、結合剤に用いる樹脂に極性基を導入する方法が提案されている。

即ち、磁性層に用いる結合剤として特開昭57-44227号、同58-108032号、同60-121514号等には、スルホン基を含有する変性塩化ビニル系共重合体、特開昭57-92422号には極性基を導入したポリウレタン樹脂が開示されている。

しかしながらこれらの結合剤はBET値 $45\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積の大きい微細化された磁性粉末や或いはカーボンブラック等の分散性の悪い物質を含む場合等に必ずしも十分な分散状態が得られていない。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

このように、超微粒子化した磁性粉末もしくは分散不良の粉末に対しても十分な分散性を示す結合剤は知られておらず、従ってこの超微粒子磁性粉末を使用する磁気記録媒体においては所定の耐用性、磁気特性、電磁変換特性を確保することが

と同様に、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリラクトンポリオール、ポリエーテルポリオール等の高分子量ポリオール(分子量500~3000)と多官能の芳香族、脂肪族イソシアネートを反応させて合成する。これによって、ポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ホスゲンやジフェニルカーボネートでカーボネート化したポリカーボネートポリウレタンが合成される。

これらのポリウレタンは主として、ポリイソシアネートとポリオール及び必要に応じ他の共重合体との反応で製造され、そして遊離イソシアネート基及び/又はヒドロキシル基を含有するウレタン樹脂又はウレタンプレポリマーの形でも、或いはこれらの反応性末端基を含有しないもの(例えばウレタンエラストマーの形)であってもよい。イソシアネート成分としては種々のジイソシアネート化合物、例えばヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、ジフェニルメタレンジイソシアネート(NDI)、水添化MDI( $\text{H}_{12}\text{MDI}$ )、トルエンジイソ

難しかった。

#### 〔発明の目的〕

前記情況に基き、本発明の目的は、良好なSN比と高出力を有し、高温高湿下の繰返し走行耐用性の大きな磁気記録媒体の提供にある。

#### 〔目的を達成するための手段〕

前記目的に沿い検討した結果、本発明の目的は非磁性支持体上に磁性粉と結合剤とを含有する磁性層を設けた磁気記録媒体において、その結合剤に陰性官能基が分子内塩を形成しているポリウレタンを含有し、かつ該磁性層のヤング率が $600\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上であることを特徴とする磁気記録媒体によって達成される。

次に本発明を詳しく説明する。

本発明に係るポリウレタンに含まれる陰性官能基の作る分子内塩としては、ペタイン型が好ましく、スルホ-、ホスホ-或いはカルボキシ-ペタインが挙げられる。

本発明に係る「陰性基が分子内塩を形成しているポリウレタン」は、通常のポリウレタン合成法

シアネート(TDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、トリレンジイソシアネート(TODI)、リレンジイソシアネートメチルエステル(LDI)、イソボルレンジイソシアネート(IPDI)等が使用できる。又必要に応じて、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,3-ブタンジオール等の低分子多官能アルコールを使用して、分子量の調節、樹脂物性の調節等を行う。

分子内塩を形成している官能基は、イソシアネート成分に導入することも考えられるが、ポリオール成分に導入することもでき、更に、上記の低分子多官能アルコール中に導入してもよい。

陰性官能基が分子内塩を形成しているポリエステルポリオールは、種々のジカルボン酸成分、多価アルコール成分と、陰性官能基が分子内塩を形成しているジカルボン酸成分及び/又は陰性官能基が分子内塩を形成している多価アルコール成分を重縮合させることで合成できる。ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、アジピン酸、二量化リノレイン酸、マ

レイン酸等を例示できる。多価アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコールなどのグリコール類もしくはトリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール類もしくはこれらのグリコール類及び多価アルコール類の中から選ばれた任意の2種以上のものを例示できる。

酸性官能基が分子内塩を形成しているラクトン系ポリエステルポリオールを製造するには、 $\alpha$ -カプロラクタム、 $\epsilon$ -メチル- $\gamma$ -カプロラクタム、 $\delta$ -メチル- $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム等のラクタム類に上記官能基を導入すればよい。

酸性官能基が分子内塩を形成しているポリエーテルポリオールを製造するには、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等に上記官能基を導入すればよい。

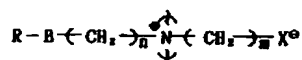
分子内塩を形成している官能基としては、後述するベタイン基が例示できる。

X :  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{O}-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  
 $-\text{O}-\text{PO}_3\text{H}^-$ ,  $-\text{OPO}_3^-$ ,  $-\text{OPO}_3\text{H}^-$ .

A : 木炭又は炭素数1~60のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基等)。

n : 1~10の整数。

(II)



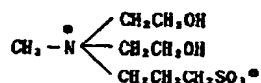
B :  $-\text{COO}-$ 又は $-\text{CONH}-$ 。

R : 炭素数1~12のアルキル基、アルケニル基若しくはアリール基。

n, m : 1~10の整数。

使用可能なベタイン基含有単量体としては以下に例示する化合物が挙げられるが、本発明に使用されるポリウレタン樹脂がこれらの単量体を使用したものに限定されないことはいうまでもない。

1)

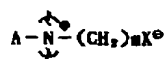


酸性官能基が分子内塩を形成しているポリエステルポリオールについて更に述べる。

一般的なポリエステルの合成法としては、脂肪族、芳香族の多官能酸もしくはその誘導体を有する酸成分と、脂肪族、芳香族の多官能アルコール成分との縮合反応により行われる。本発明に係る分子内両性塩基 (ベタイン基等) は、前記酸成分もしくは、アルコール成分のどちらに含有されていても良く、又高分子反応として重合体にベタイン基等を導入する方法でも良い。しかしながら未反応成分や、導入率から考慮して、重合体単量体中に該官能基を有している方が制御し易い。

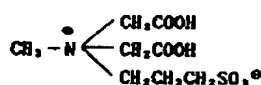
ベタイン基としては、スルホベタイン基、ホスホベタイン基、カルボキシベタイン基が例示できる。スルホベタイン基、ホスホベタイン基を有するものがより好ましい。これらのベタイン型官能基の一般式は、以下の様に表される。

(I)

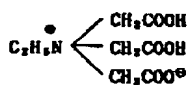


そ: ウレタン鎖中に含有されている状態。

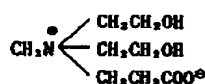
ロ)



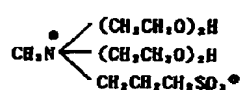
ハ)



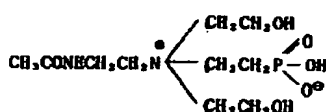
ニ)



ホ)

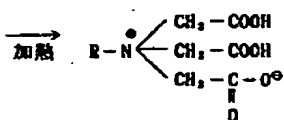
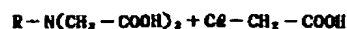


ヘ)



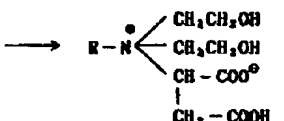
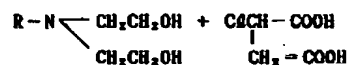
前記酸性官能基が分子内塩を形成する単量体は、市販の薬品としても入手できるが、下記の方法で容易に得られる。

## 1) モノクロル酢酸を使用する合成法

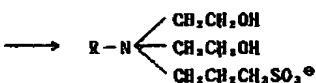
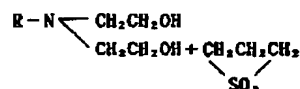


R=メチル、エチル等のアルキル基

## 2) モノクロル琥珀酸を使用する合成法

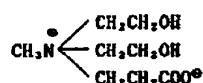


## 3) プロパンサルトンを使用する合成法

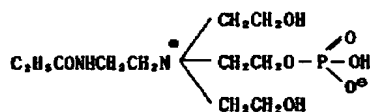


又、高分子反応として重合体にベタイン基等を導入する反応について述べる。これは、重合反応

3)



4)



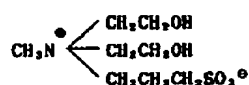
本発明のポリウレタン樹脂へのベタイン基等の導入量は0.01~1.0mmol/gであることが好ましく、より好ましくは0.1~0.5mmol/gの範囲である。上記極性基の導入量が0.01mmol/g未満であると強磁性粉末の分散性に十分な効果が認められなくなる。又上記極性基の導入量が1.0mmol/gを超えると、分子間或いは分子内凝集が起こりやすくなって分散性に悪影響を及ぼすばかりか、溶媒に対する選択性を生じ、通常の汎用溶媒が使えなくなってしまうおそれもある。

又本発明によるポリウレタン樹脂の数平均分子量は $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$ 、より好ましくは $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ の範囲であることが好ましい。数平均

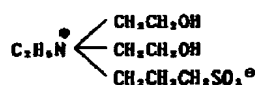
により予め所定の分子量まで鎖延長したポリウレタンの末端或いは側鎖に存在するOH基に対して、ベタイン基等を有する化合物を反応させるものである。この場合、まず、水酸基とベタイン基等とを有する化合物を合成し、これをジイソシアネート等の多官能イソシアネートと等モル反応させ、ジイソシアネートの一方のNCO基と上記化合物中の水酸基との反応物を得る。そして、ポリウレタンのOH基と未反応のNCO基とを反応させれば、ベタイン基等の導入されたポリウレタンが得られる。

上記した水酸基とベタイン基とを有する化合物としては、例えば以下のものを例示できるが、これらに限られない。

1)



2)



分子量が $5 \times 10^3$ 未満であると樹脂の強度が不十分なものとなり、又数平均分子量が $2 \times 10^4$ を超えると塗料製造上、混合、移送、塗布などの工程において問題を発生するおそれがある。

## (合成例)

N-メチルジエタノールアミン1モルとプロパンサルトン1モルを温度120℃で3時間反応させて、スルホベタイン型多官能性単量体を得た。

次に、アジピン酸1.5モルと、1,4-ブタンジオール1.7モル、上記スルホベタイン型酸塩基多官能性単量体0.06モルを仕込み、150~200℃で約3時間かけて昇温し、更に200℃で4時間反応し、3~5mmHgで未反応の原料を除き、酸価2以下まで反応した。得られた共重合ポリエステルの分子量は、 $M_w 2500$ であった。共重合ポリエステル165gをメチルエチルケトン300部に溶解し、ジフェニルメタンジイソシアネート80部を加えて、80℃で2時間反応し、1,4-ブタンジオール20部を加えて更に2時間反応し、1,3-ブタンジオール4部を加えて1時間反応した。得られたポリウレタン

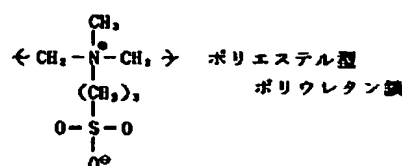
の分子量は、 $M_v = 3.5$ 万、 $M_n = 2.2$ 万であった。

前記の合成例に倣って下記のベタイン型ポリウレタンを合成した。

(イ) スルホベタイン型変性基含有ポリウレタン

数平均分子量：2.2万、 $T_g$ ： $-20^\circ\text{C}$ 、

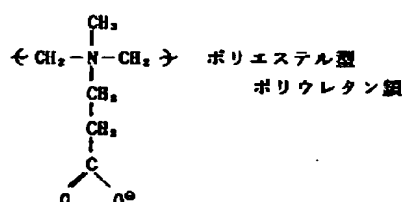
極性基濃度：0.04mmol/g



(ロ) カルボキシベタイン型変性基含有ポリウレタン

数平均分子量：1.5万、 $T_g$ ： $-10^\circ\text{C}$ 、

極性基濃度：0.1mmol/g



合剤に用いられる各種硬化剤、例えばイソシアネート類を用いることによって更に高めることができる。

前記イソシアネート類のうち芳香族イソシアネートとしては、例えばトリレンジイソシアネート(TDI)等及びこれらイソシアネートと活性水素化合物との付加体などがあり、平均分子量としては100~3,000の範囲のものが好適である。

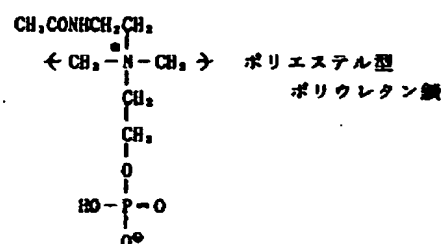
又脂肪族イソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)等及びこれらイソシアネートと活性水素化合物の付加体等が挙げられる。これらの脂肪族イソシアネート及びこれらイソシアネートと活性水素化合物の付加体などの中でも、好ましいのは分子量が100~3,000の範囲のものである。脂肪族イソシアネートのなかでも非脂環式のイソシアネート及びこれら化合物と活性水素化合物の付加体が好ましい。

又磁性層としてのヤング率は、磁性粉及びその他のフィラーと結合剤の配合比によって変化し、結合剤量が少なれば低下し、多ければ向上する。

(ハ) ホスホベタイン型変性基含有ポリウレタン

数平均分子量：3.0万、 $T_g$ ： $0^\circ\text{C}$ 、

極性基濃度：0.07mmol/g



前記分子内塩、特にベタイン型分子内塩を形成するポリウレタンを用いることで高温、高湿下での耐久性、走行耐用性が大幅に向上する。

前記耐用性等は、ベタイン型ポリウレタンの重合度、組成、ガラス転移点及び他の樹脂の混合によって変化するが、本発明の目的達成にはヤング率を基準にとって600kg/mm<sup>2</sup>以上とする必要があり、該ヤング率は磁性層の可塑性或いは他の磁性層特性、生産性の利便を失わぬ限り、なるべく高い方がよい。

ヤング率は前記結合剤の物性によると共に、結

更に磁性層ヤング率は充填される磁性粉その他のフィラーの分散度によっても大きく左右され、分散度が良好ならば向上し、不良ならば低下する。

磁性粉等の分散性向上には結合剤の組成が大きく関与し、極性基を導入した変性塩化ビニル系樹脂が好ましく、更に物性強化にエポキシ基が導入されていることが好ましい。

前記樹脂としては分子中に $-\text{SO}_3\text{M}$ 基、 $-\text{COOM}$ 基、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 基、 $-\text{O}-\text{P} \begin{smallmatrix} (\text{OM})_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ 基、 $-\text{P} \begin{smallmatrix} (\text{OM})_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ 基(MはH、Li、Na又はK)を含む塩ビ系共重合体が挙げられる。

前記極性基変性塩化ビニル系共重合体は、塩化ビニル繰返し単位と、エポキシ基を有する繰返し単位と、上記特定の極性基を有する繰返し単位とを含む塩ビ系共重合体である場合が特に好ましい。

前記変性塩ビ系共重合体はこれらが単独であっても二以上が組合わされて含まれていてもよい。

これらのなかでも極性基として $-\text{SO}_3\text{Na}$ を有する繰返し単位を含む塩ビ系共重合体が好ましい。

極性基を有する繰返し単位の共重合体中におけ

る含有率は、通常0.01～5.0モル%（好ましくは、0.5～3.0モル%）の範囲内にある。

エポキシ基を有する繰返し単位の共重合体中における含有率は、通常1.0～30モル%（好ましくは1～20モル%）の範囲内にある。

尚、塩ビ系共重合体への極性基の導入に関しては、前述のように特開昭57-44227号、同58-108032号、同59-8127号、同60-101161号、同60-235814号、同60-238306号、同60-238309号、同60-238371号などに記載があり、本発明においてもこれらを利用することができる。

又、エポキシ基を有する繰返し単位の含有率が共重合体の1モル%より低いと塩ビ系共重合体からの塩酸ガスの放出を有効に防止することができないことがあり、一方、30モル%より高いと塩ビ系共重合体の硬度が低くなることがあり、これを用いた場合には磁性層の走行耐久性が低下することがある。又、前記特定の極性基を有する繰返し単位の含有率が0.01モル%より少ないと強磁性粉末の分散性が不十分となることがあり、5.0モ

ル%を超えると塗料の粘度が高く、磁性粉の分散が不十分になりやすい。又、塩化ビニルの含有量が60wt%より少ないと、可撓性結合剤との相溶性が低下したり、塗膜の溶剤離が著しく低くなったりして不都合を生ずる。

本発明における共重合樹脂は強親水性であるために、従来の塩化ビニル共重合樹脂より磁性粉の分散性が大幅に改善される。この効果は、殊に微細酸化磁性粉又は微細メタル磁性粉を用いた場合に顕著である。

前記本発明に係る変性塩ビ系共重合体と分子内塩を形成するポリウレタンの混合比は8/2～2/8、好ましくは7/3～4/6である。

又本発明に於いては前記結合剤の他、必要に応じて従来用いられている非変性の塩ビ系樹脂、ポリウレタン樹脂或いはポリエステル樹脂を混用することもできるし、更に纖維素系樹脂、フェノキシ樹脂或いは特定の使用方式を有する熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂、電子線照射硬化型樹脂等を併用してもよい。

ル%より多いと共重合体が吸湿性を有するようになり耐候性が低下することがある。

通常、このような塩ビ系共重合体の数平均分子量は、1.5万～6万の範囲内にある。

以上の様にして得られるCOOH、SO<sub>3</sub>H、SO<sub>3</sub>Na、PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>及びPO<sub>3</sub>Naより選ばれる少なくとも一種の親水性基及びエポキシ基を有する塩化ビニル共重合樹脂に結合した親水性基の量は-COOH、-SO<sub>3</sub>H、-SO<sub>3</sub>Na、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>又は-PO<sub>3</sub>Naとして0.05～4.0wt%であることが好ましい。0.05wt%未満では磁性粉の分散性が不十分となり、4.0wt%を超えると樹脂の親水性が強くなり、溶剤への溶解性が不十分になるばかりか、塗膜の耐湿性が低下し、さらに磁性粉の凝集が起きてかえって分散性が悪くなる。

又、本発明における塩ビ系樹脂は、0.05wt%以上のエポキシ基を有していることが好ましい。

本発明における共重合樹脂は、平均重合度が100～900、好ましくは200～500、塩化ビニルの含有量が60wt%以上のものである。重合度が100未満では、磁性層も耐摩耗性が不十分であり、900

前記した樹脂は長短相補って、本発明の構成層例えば磁性層、バックコート層、保護層或いは接着層の構成結合剤として種類、量の最適点を選んで使用することができる。磁性粉その他のフィラーの分散度を上げるには結合剤を選ぶと同時に常用される分散剤を活用することができる。

分散剤としては、脂肪酸、脂肪酸エステルその他の有機、無機分散剤が用いられる。

代表的に脂肪酸及びそのエステルについて述べる。

前記脂肪酸は一塩基性であっても良いし、二塩基性であっても良い。

前記脂肪酸としては、炭素原子数が6～30の範囲内のもの、特に12～22の範囲内のものが好ましい。具体的には、例えばカプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、リノレン酸、リノール酸、オレイン酸、エライジン酸、ベヘン酸、マロン酸、琥珀酸、マレイン酸、グルタル酸、マジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、



セバシン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、オクタジカルボン酸などが挙げられる。

前記脂肪酸エステルとしては、例えばオレイルオレート、イソセチルスチアレート、ジオレイルマレエート、ブチルスチアレート、ブチルパルミテート、ブチルミリスチアレート、オクチルパルミテート、アミルパルミテート、イソブチルオレエート、ステアシルスチアレート、ラウリルオレート、オクチルオレート、イソブチルオレート、2-エチルヘキシルスチアレート、エチルスチアレート、2-エチルヘキシルパルミテート、イソプロピルパルミテート、イソプロピルミリスチアレート、ブチルラウレート、セチル-2-エチルヘキサレート、ジオレイルアジベート、ジエチルアジベート、ジイソブチルアジベート、ジイソデシルアジベートなどが挙げられる。

尚ほ該分散には、分散剤を使用できる。前記分散剤としては例えばレシチン、脂肪酸エステル、アミン化合物、アルキルサルフェート、脂肪酸アシド、高級アルコール、ポリエチレンオキシド、

強磁性体が挙げられる。これらの金属磁性体に対する添加物としてはSi、Cu、Zn、Al、P、Mn、Cr等の元素又はこれらの化合物が含まれていても良い。またバリウムフェライト等の六方晶系フェライト、窒化鉄も使用される。

前記磁性層等の構成層を形成するのに使用される磁性塗料等の塗料には必要に応じてフィラー及び潤滑剤、帯電防止剤等の添加剤を含有させてもよい。

フィラーとしては、有機質粉末或いは無機質粉末を夫々に或いは混合して用いられる。

本発明に用いられる有機質粉末としては、アクリルスチレン系樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が好ましいが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリホ化エチレン樹脂粉末等も使用でき、無機質粉末としては酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化アルミニ

ウム、酸化クロム、炭化珪素、炭化カルシウム、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、タルク、カオリン、硫酸カルシウム、窒化珪素、ホ化亜鉛、二酸化モリブデンが挙げられる。

これらは単独で使用しても良いし、2種以上を組合せて使用しても良い。

このような分散剤、帯電防止剤等も、可塑剤として働くことによって、ヤング率は低下する傾向をもち、配合量が増加すればさらに低下する。

本発明に於いては従来の技術を活用して本発明の磁気テープの磁性層、バックコート層或いはその他の構成層の形成に適用することができる。

磁性材料としては、例えば $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co含有 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、Co含有 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、Co被着 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、Co含有磁性 $\text{FeOx}$  ( $\frac{3}{2} > x > \frac{4}{3}$ )、 $\text{CrO}_2$ 等の酸化物磁性体、例えばFe、Ni、Co、Fe-Ni合金、Fe-Co合金、Fe-Ni-P合金、Fe-Ni-Co合金、Fe-Mn-Zn合金、Fe-Ni-Zn合金、Fe-Co-Ni-Cr合金、Fe-Co-Ni-P合金、Co-Ni合金、Co-P合金、Co-Cr合金等Fe、Ni、Coを主成分とするメタル磁性粉等各種の

ウム、酸化クロム、炭化珪素、炭化カルシウム、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、タルク、カオリン、硫酸カルシウム、窒化珪素、ホ化亜鉛、二酸化モリブデンが挙げられる。

潤滑剤としては、例えばシリコンオイル(カルボン酸変性、エステル変性であっても良い。)、グラファイト、ホ化カーボン、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、脂肪酸アミド、 $\alpha$ -オレフィンオキシドなどを用いることができる。

これらは1種単独で使用しても良いし、2種以上を組み合わせて使用しても良い。

前記帯電防止剤としては、例えばグラファイト、カーボンブラック、酸化錫-酸化アンチモン系化合物、酸化錫-酸化チタン-酸化アンチモン系化合物、カーボンブラックグラフトポリマー等の導電性粉末;サポニンなどの天然界面活性剤;アルキレンオキシド系、グリセリン系、グリシドール系等のノニオン界面活性剤;高級アルキルアミン類、第4級ピリジン、その他の複素環状、ホスホニウム及びスルホニウム類等のカチオン界面活性剤;

カルボン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸エステル基、硝酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤：アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸及び硝酸エステル類等の両性界面活性剤などが挙げられる。

これらは単独で使用しても良いし、2種以上を組合せて使用しても良い。

前記磁性層を形成する塗料に配合される溶媒或いはこの塗料の塗布時の希釈溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、エチレングリコールセノアセテート等のエステル類；グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロベンゼン等のハロ

炭化水素等のものが使用できる。

又、支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等のポリエステル類、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート等のセルロース誘導体、ポリアミド、ポリカーボネートなどのプラスチックが挙げられるが、Cu、Ag、Zn等の金属、ガラス、窒化硼素、炭化珪素等のセラミックなども使用できる。

これらの支持体の厚みはフィルム、シート状の場合は約3～100 $\mu$ m程度、好ましくは5～50 $\mu$ mであり、ディスク、カード状の場合は30 $\mu$ m～10mm程度であり、ドラム状の場合は円筒状で用いられ、使用するレコードに応じてその型は決められる。

支持体上に上記磁性層を形成するための塗布方法としては、エアードクターコート、ブレードコート、エアークナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバーシロールコート、トランスファロールコート、グラビアコート、キスコート、キャストコート、スプレィコート等が利用できるがこ

れらに限らない。

#### 〔実施例〕

以上のような方法で磁性層のヤング率が決定、調整された磁性塗料は非磁性支持体上に塗布される。

ここでの実施例、比較例では、ポリウレタン樹脂の組成と分子量を変化させる例及びBET値49m<sup>2</sup>/gのCo含有 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCrO<sub>2</sub>を使用して、ヤング率を変える例を示す。

#### 実施例1

Co含有 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BET値49m<sup>2</sup>/g針状比9) 100部  
ベタイン型ポリウレタン樹脂(分子量3万)

	15部
塩化ビニル重合体	10部
レシチン	3部
アルミナ	4部
ミリスチン酸	2部
パルミチン酸ブチル	1部
メチルエチルケトン	100部
シクロヘキサノン	50部

トルエン	100部
カーボンブラック	1部

この組成物をボールミルで充分に攪拌混合し、更に多官能イソシアネート(コロネートL)を5部添加後、平均粒径1 $\mu$ mのフィルタで濾過した。得られた磁性塗料を厚さ4 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートベースの表面に乾燥厚さ4 $\mu$ mとなるように塗布した。しかる後、スーパーカレンダロールで磁性層を表面加工処理し、所定の厚さの磁性層を有する幅広の磁性フィルムを得た。このフィルムを1/2インチ幅に裁断し、ビデオ用の磁気テープを作成した。

#### 比較例(1)

実施例1に用いたベタインポリウレタン樹脂の代わりに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ネオペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール(1.6HG)、アジピン酸(ADA)からなるスルホン酸基変性のポリウレタン樹脂(分子量4万)を用いる他は同様にして比較試料(1)を作成した。

#### 比較例(2)

実施例1のポリウレタン樹脂の代りに比較例(1)で用いたポリウレタン樹脂のスルホン酸基の部分で、カルボン酸基に変えたポリウレタン樹脂(分子量3万)を用いたほかは同様にして比較試料(2)を作成した。比較例(3)

実施例1のポリウレタン樹脂の代りに、MDI、A DA、ブタンジオールからなるポリウレタン樹脂(分子量3万)を用いて比較試料(3)をえた。

比較例(4)

比較例(3)のポリウレタン樹脂の代りに組成は同じで分子量1.5万のポリウレタン樹脂を用いる他は同じとし比較試料(4)をえた。

実施例2

実施例1で用いた、Co含有 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の代りに強磁性体微粉末 $\text{CrO}_2$ (BET値 $33\text{m}^2/\text{g}$ 針状比10)を用いる他は同じ。

比較例(5)

実施例2で用いたポリウレタン樹脂の代りに、比較例(2)で用いたポリウレタン樹脂を用いるほかは同じ。

比較例(6)

実施例2で用いたポリウレタン樹脂の代りに比較例(4)で用いたポリウレタンを用いる他は同じ。

以上の試料について電磁特性及び物性を測定し、結果を表1に示した。



試料	L <sub>1</sub> S/N	RF出力	クロック出力	(kg/cm <sup>2</sup> ) ヤング率	エッジダメージ	シェッド
実1	+2.9	+2.8	-1.3	630	なし	○
比(1)	+2.7	+2.7	-1.5	610	エッジ部分の 変形あり	○
(2)	+1.9	+2.5	-1.7	762	なし	○
(3)	+2.0	+2.4	-1.8	549	エッジ部有 75hr.走行	×
(4)	+2.2	+2.4	-0.7	509	ストアブ	×
実2	+2.5	+2.5	-0.7	1088	なし	○
比(5)	+1.4	+1.5	-0.8	872	なし	○
比(6)	+0.9	+1.0	-1.0	586	エッジ折あり	△

使用デッキはJVC HR-S7000、ヤング率測定には東洋ポールドウイン製テンシロンを用い、エッジダメージは40℃、80% RH下で100時間走行後テープ全長の観察結果による。

シェッドについては、エッジダメージ測定時のヘッド汚れを観察した。磁性粉が異なっても同様の結果を得た。

出願人 コニカ株式会社

## 手 続 補 正 書

平成 1 年 6 月 16 日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

昭和63年特許願第254302号

## 2. 発明の名称

磁気記録媒体

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127) コニカ株式会社

代表取締役 井手 恵

連絡先

〒191

東京都日野市さくら町1番地

コニカ株式会社 (電話0425-83-1521)

特 許 部

## 4. 補正命令の日付

自 発

## 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

## 6. 補正の内容

発明の詳細な説明を次の如く補正する。

頁	行	補 正 前	補 正 後
31	3	(分子量3万)	(分子量4万)
33	表1の(4)の行 「クロマ出力」 の列	-0.7	-1.7